UNIVERSITE KASDI MERBAH- OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE ET SCIENCES DE LA MATIERE

****

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

****

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Option : ***Chimie***

Spécialité : Chimie appliquée

Par: CHAABI Fatima Zohra

Thème

Caractérisation physico-chimique d'un désémulsifiant « le chimec R 899 »

Soutenu publiquement le : /06/ 2011

Devant le jury :

Président :	ZEGDI Saad	Maître assistant A
Examinateur:	DENDOUGUI Houcin	Professeur Université de Ouargla
Examinateur:	RAHMANI Zehour	Maître assistante B
Encadreur:	MED RIDHA OUAHRANI	Professeur Université de Ouargla
Co-Encadreur:	KANDOR Zawiya	Maître assistante A

Sommaire

Introduction générale	1
But de travail	2
Partie théorique	
Chapitre I : le pétrole et les émulsions dans l'industrie pétrolière	
I-1. le pétrole	3
I-1-1- définition	3
I-1-2-la production du pétrole	3
I-1-3-composition du pétrole	3
I- 2-les émulsions	6
I-2-1- définition	6
I-2- 2-types d'émulsions	6
I-2-3-détermination expérimentale du type d'une émulsion	8
I-2-4- propriétés d'émulsion	9
I-2-5-les émulsion dans l'industrie pétrolière	10
Chapitre II: généralités sur la désémulsification et les désémulsifiants	
II-1-Introduction	12
II-2-la désémulsification	13
II-2-1-définition	13
II-2-2-processus de désémulsification	14
II-3-les désémulsifiants	15
II-3-1-définition	15
II-3-2-caractéristiques des désémulsifiants	15
II-3-3-quelques exemples de désémulsifiants	18
Chapitre III : généralités sur les méthodes chromatographiques et spectroscopiques	
III-1 la chromatographie	21
III-1-1-principe	21
III-1-2-divers types de chromatographie	21
III-2- la spectroscopie	22
Partie pratique	
Chapitre IV : mesure de quelques paramètres physiques de produit	
IV-1- le produit chimec R 899	26
IV-2-mesure de la viscosité	27
IV-3- mesure de point d'ébullition	28
IV-4- mesure de PH	28
IV-5- mesure de l'indice de refraction	28
IV-6- mesure de la densité	30
Chapitre V :la séparation par chromatographie sur couche mince	
V-1-définition	33
V-2-les applications	33

V-3-la révélation	34
V-4-mode opératoire	34
V-5-résultats et discussions	35
Chapitre V : analyse spectroscopique par l'infrarouge de produit	
V-1-généralités	37
V-2-appareillages	38
V-3-mode opératoire	39
V-4-Allure de spectre infrarouge	41
V-5-présentation de résultats	41
Conclusion général	43
Les références bibliographique	44

Dédicaces

A ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans mes moments les plus difficiles

Et ceux qui à je dois tant

je dédie ce travail à ma famille notamment :

- ***A ceux qui comblé d'amour d'affection et d'encouragent pour que je devienne la***

femme que je suis aujourd'hui. merci Maman ZOHRA , merci Papa LAMRI.

- ***A ma seule petite sœur AYA.***
- ***A mes frères, Bilel, Boumedienne, Nadjib.***
- ***A ma très chère et sœur, SAFA et sa famille.***
- ***A mon fiancé et son famille.***
- ***A mes belles sœurs, Messouda,nawal,afaf ,qui mon toujours soutenu.***
- ***A mes amis, chahra, soumia, fatima, yamina,Mimi.***
- ***Sans oublie, fatiha, naima,meriem.***

FATIMA

Remerciements

Nous remercions du plus profond de notre cœur dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté d'achever ce travail.

Je remercie mon encadreur
Pr.OUAHRANI Med RIDHA pour son aide précieux,
Ses conseils, ses orientations et son patience.

Je remercie Mlle Zawiya pour l'aide qu'elle a octroyé pour la réalisation de cet ouvrage. Je remercie aussi Mme meftah et Mme Chaouche Noura.

Je tiens à remercier :
Les membres de jury :

- *ZEGDI Saad*
- *Dendougui Houcin*
- *RAHMANI Zehour*

A tous les enseignants du Département de Sciences de La matière, sans oublier tout le personnel de la bibliothèque de la faculté des sciences TECHNOLOGIE ET SCIENCES DE LA MATIERE université KASDI MERBAH-ouargla.

Mes sincères remerciement à tout les responsables de laboratoire de VPRS .

Enfin, je remercie aussi tous ce qui a contribué de loin ou de prés à la réalisation de ce travail.

Introduction générale

Le pétrole brut peut se trouver, dans le réservoir, associe au gaz et à l'eau de formation salin.

il se trouve que la présence d'eau dans le pétrole est indésirable pour plusieurs raisons. D'abord parce que, au moment d'être vendu, le client ne payera pas de l'eau au prix du pétrole, puis l'eau émulsifiée augmente la viscosité du brut et donc le coût de pompage et de transport. Enfin la présence d'eau entraîne la corrosion des tuyaux et d'autres équipements de surface, et dans l'étape de raffinage induit des problèmes liés a la stabilité du processus, vue a différence des températures d'ébullition. La séparation de ces deux phases s'avère donc nécessaire.

Diverses méthodes existent pour séparer deux phases liquides émulsionnées, mais dans le cas de la production de pétrole c'est la méthode dite « chimique » qui s'avère la plus efficace. On peut dire que la séparation des émulsions pétrolières a quelque chose de « magique », dans la mesure où, l'ajout d'additifs désémulsifiants en très petite quantité, permet de séparer efficacement l'eau et le pétrole.

Listes des figures

N^0	Titre des figures	La page
I-1	Fractionnement SARA	5
I-2	Les différentes types d'émulsions	6
II-1	Structure de base du désémulsifiant	16
III-1	Les grandes région du spectre éléctromagnétique	22
III-2	Effet d'un rayonnement sur les molécules	23
IV-1	Le chimec R899	25
IV-2	La viscosimètre	28
IV-3	Les tiges de viscosimètre	28
IV-4	La densimètre	30
V-1	Le principe d'une spectrophotométrie infrarouge	41

Listes des tableaux

N^0	Titre des tableaux	La page
Tableau VI-1	Tableau de corrélation	40
Tableau VI-2	bandes caractéristiques du Chimec R899	42

I-1-Le pétrole

I-1-1-définition :

Le pétrole brut est un liquide d'origine fossile[1][2] qui est composé d'un mélange d'hydrocarbures présents dans certaines roche. Il peut être extrait et raffiné pour produire des combustibles comme l'essence, le kérosène, le diesel, etc [2].

I-1-2- la production du pétrole :

Le pétrole est situé naturellement dans les micropores des formations rocheuses souterraines limitées par des pièges géologiques. Pour le produire il faut construire un puits jusqu'au gisement .dans la plupart des cas, le pétrole est produit avec de l'eau et du gaz.la production de plusieurs puits est regroupée dans des stations de traitement ou l'on met en œuvre les procédés de séparation du pétrole ,du gaz et de l'eau associés[2].

Selon les spécifications éventuelles, le pétrole déshydraté soumis à d'autres traitement avant le raffinage, principalement, pour la production et la commercialisation de l'essence et d'autre sous-produits[2].

I-1-3-composition du pétrole :

Le pétrole contient un grand nombre de composants de différentes structures constitués principalement par des atomes d'hydrogène et de carbone, auxquels s'ajoutent quelque hétéro atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, et divers métaux [2][3]. Ces éléments se trouvent dans de nombreuses structures chimiques présentant un grand nombre d'isoméries possibles. La composition du pétrole n'est exprimée qu'à travers la définition de

fractions regroupant un certain nombre de molécules qui présentent des similitudes. Il existe deux procédés principaux pour caractériser le pétrole : la distillation fractionnée et l'analyse SARA.

Grâce à la **distillation,** on sépare le pétrole en différentes fractions suivant leur température d'ébullition (Teb) croissante. Par distillation à pression atmosphérique on obtient d'abord trois coupes principales ; les gaz et les essences en tête de la colonne de distillation (Teb < 180°C), les distillats moyens (fuel-oil, gasoil et kérosène) (180 < Teb < 350-370 °C), et le résidu de distillation qui reste en fond de colonne. Ce dernier est soumis à une deuxième distillation à température de fond guère plus élevée (380-390 °C) mais sous une pression réduite. La fraction récupérée est appelée distillat sous vide alors que la fraction restante en fond de colonne constitue le résidu sous vide.

Le **fractionnement SARA**(figure I-1) consiste à séparer les constituants du pétrole en quatre fractions: les Saturés, les Aromatiques, les Résines et les Asphaltènes.

Dans une première étape, on ajoute au pétrole brut un excès d'alcane léger, typiquement du pentane ou de l'heptane. La fraction soluble contient les maltènes, alors que les produits insolubles sont appelés asphaltènes. Les maltènes sont ensuite fractionnés par chromatographie liquide en fonction de leurs affinités pour divers supports polaires, en diluant avec des solvants de polarités différentes[2].

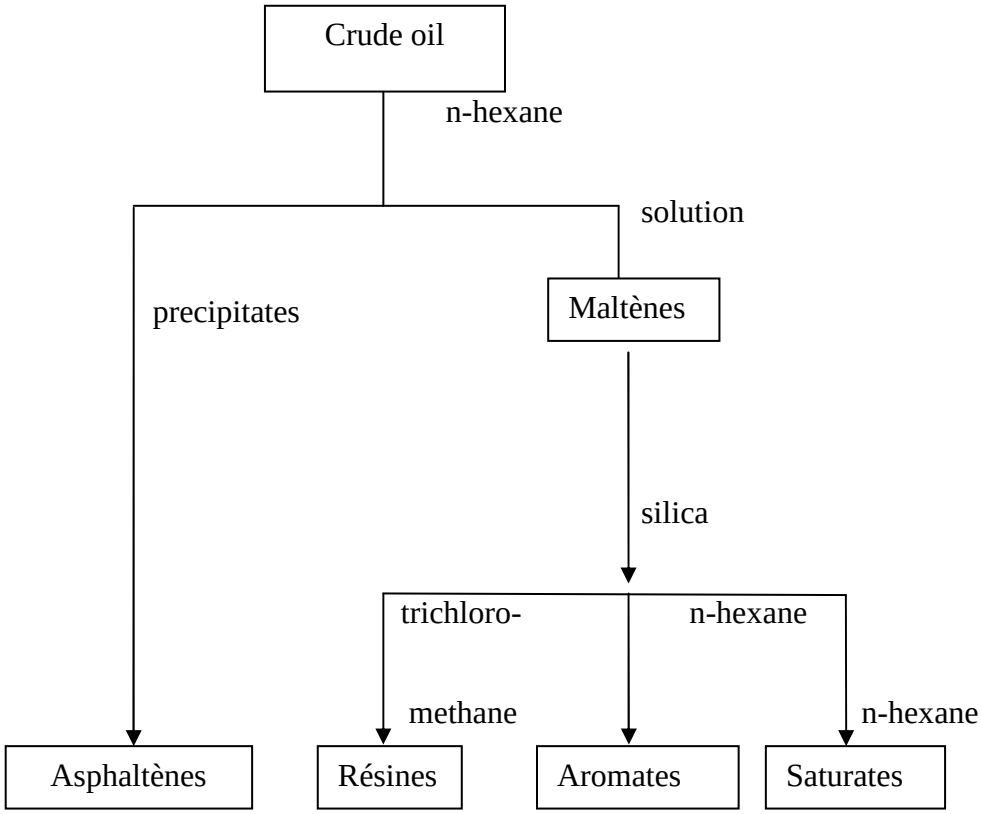


Figure (I-1) : Fractionnement SARA.

I-2- Les émulsions

I-2-1- définition :

on définit une émulsion comme mélange stable de deux liquide non miscible et qui en fait dans les conditions normales, ne se mélangent pas. Physiquement, une émulsion se présente comme une dispersion très fines de gouttelettes dans une phase coontinue [2][4][5][6][7][8][9].

I-2-2-Types d'émulsion :

Il existe différents types d'émulsions, représentés sur la figure (I-2).

Les émulsions simples où des gouttes d'eau ou d'huile sont dispersées respectivement dans l'huile ou l'eau sont appelées E/H et H/E. Il existe également des structures plus complexes appelées émulsions doubles ou émulsions multiples où la phase dispersée contient à son tour des gouttelettes. Les deux types d'émulsions doubles sont notées E/H/E et H/E/H où la phase la plus interne et la phase la plus externe sont soit aqueuses, soit huileuses[2][5][7][8][9][10].

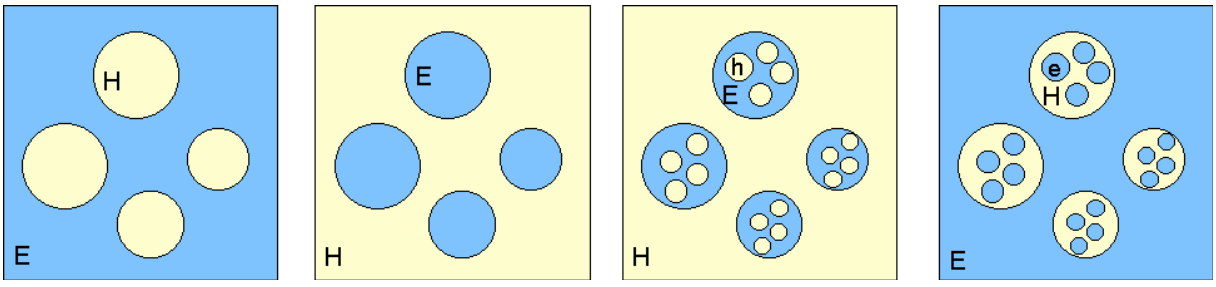


Figure (I-2) : Les différents types d'émulsions

Les pourcentages d'eau émulsionnée peuvent varier dans de très larges proportions.

Il est courant de rencontrer des bruts contenant 40 à 50 % d'eau , et certains champs continuent d'être exploiter avec un effluent à 95 % eau [8].

La présence d'eau dans les bruts peut avoir des causes d'origines diverses [8] :

- Naturelles :

Au cours de son déplacement à l'intérieur des pores de la formation, le pétrole se trouve intimement lie à l'eau de gisement, ce qui provoque une mise en émulsion.

Ce phénomène peut être négligeable au début de l'exploitation de certains puits, mais il finit par se manifester au cours de la vie du champ.

- Accidentelle

L'eau émulsionnée dans le brut peut provenir également :

- D'une zone située au dessus de la couche productrice .
- De l'injection effectuée pour réaliser une récupération secondaire ou tertiaire.
- De la contamination du brut par de l'eau de mer au cours du transport maritime.

- Volontaires :

Les lavages à l'eau douce pratiqués sur les installations de production pour dissoudre les dépôts de sel, et dans le but pour le dessaler, sont également responsables de la formation d'émulsion.

La présence d'eau (le plus souvent salée), dans le brut, est toujours préjudiciable à une bonne exploitation, elle se traduit par une augmentation de la viscosité, provoque des phénomènes de corrosion, et favorise la pollution des produits raffinés. Pour ces raisons l'acheteur impose une limitation du pourcentage d'eau et de sédiments contenus dans le pétrole brut.

I-2-3- Détermination expérimentale du type d'une émulsion :

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour déterminer le type d'une émulsion, la mesure de la conductivité électrique est la plus employée. La présence d'électrolytes dans la phase aqueuse fait que celle-ci possède une conductivité élevée ; par contre , une phase huileuse, du fait de sa nature apolaire se caractérise par sa basse capacité conductrice.

En conséquence, les émulsions possédant une conductivité élevée ont une phase externe aqueuse, et sont donc du type H/E, celles qui ont une faible conductivité sont des émulsions E/H [2].

I-2-4- Propriétés d'émulsion :

1- La viscosité :

La viscosité d'une émulsion est très complexe. Notons que plus la phase externe est visqueuse et l'émulsion est stable.la responsabilité de cette stabilité ne résulte pas d'un facteur thermodynamique mais plutôt cinétique[4].

2- stabilisation :

La stabilité est surtout liée à la stabilité des particules liquides. Exemple ;les émulsions de type H/E sont stabilisées par un surfactant qui contient des acides gras à longue chaine hydrocarbonée. On admet que le groupement carboxylique est orienté dans la phase externe ,l'eau ,tandis que, la chaine hydrocarbonée est immergée vers l'intérieure de la phase dispersée [4][9][10].

Cette stabilité dépend :

- La vie de l'émulsion (la durée de formation).
- De la viscosité de la phase continue, qui s'oppose à la retombée des gouttes dispersées.
- De la densité différentielle entre les phases ; plus grande est la densité différentielle, plus facile est la décantation.
- De la taille des gouttelettes en phase dispersée(diamètre des gouttelettes).
- La présence des composants chimiques tel que les asphaltènes dans le pétrole [8].

I-2-5-Les émulsions dans l'industrie pétrolière

Dans l'industrie pétrolière, on trouve des émulsions désirables et d'autres non désirables. Des exemples d'émulsions **désirables** sont les fluides de forage de puits, les émulsions pour le transport de brut lourds.

Les émulsions **indésirables** sont principalement, celles qui se forment durant la production du pétrole brut depuis le fond du puits jusqu'à la surface. Il s'agit en général d'émulsions E/H contenant des gouttes de saumure susceptibles d'occasionner des problèmes de corrosion durant le transport et le raffinage. Le procédé appelé déshydratation est destiné à abaisser le contenu d'eau et de solides au-dessous d'un seuil, placé souvent à moins de 1 %.

Des émulsions E/H très stables et particulièrement difficiles à traiter se forment en mer comme conséquence de l'agitation par les vagues d'éventuelles nappes de produits pétroliers accidentellement versées sur la mer par des bateaux pétroliers. Ces émulsions, appelées parfois « mousse de chocolat » à cause de leur couleur marron, contiennent souvent une très forte proportion d'eau (70-80%) et de ce fait sont très visqueuses, d'autant plus que leur phase externe est souvent un résidu lourd.

Les émulsions eau de mer/pétrole se présentent la plupart du temps sous la forme d'un matériau lourd, semi-solide et très visqueux difficile à récupérer mécaniquement, à traiter chimiquement, ou encore plus à brûler, ce qui complique considérablement les opérations de récupération et le nettoyage du pétrole, que ce soit au large ou sur la côte.

Dans toutes les émulsions pétrolières les principaux surfactants « naturels » sont les asphaltènes et les résines, sous forme plus ou moins floculée à l'interface eau-huile[2].

Introduction

La désémulsification est nécessaire à plusieurs applications pratiques telles l'industrie pétrolière, le revêtement, la peinture et le traitement des eaux usées dans la technologie environnement. Elle requiert de plus d'importance, car l'utilisation de la vapeur, de l'injection caustique ou de la pression de combustion pour la récupération de pétrole brut lourd est compliquée par la production d'émulsions visqueuses de pétrole, d'eau et d'argile.

La désémulsification chimique est la méthode la plus largement appliquée dans le traitement des émulsions eau-en-pétrole et pétrole-en-eau et comprend l'utilisation d'additives chimique afin d'accélérer le processus de rupture des émulsion.

II-1- la désémulsification

II-1-1- définition :

Encore appelée la rupture de l'émulsion, la **démulsification.** Elle consiste en la séparation d'une émulsion en deux phases différentes et homogènes ou en une seule phase homogène[4].

la majorité du pétrole brut produit dans le monde renferme de différentes proportion d'eau en émulsion, eau généralement salée à des taux pouvant aller parfois jusqu'à la saturation.

Il est nécessaire ou souhaitable de dessaler et de désémulsionner ces bruts sur le champ de production pour de nombreuses raisons[8] :

- La présence de quantité trop importante d'eau dans le brut déclenche l'application de pénalités.
- L'évacuation de l'eau désémulsionnée permet d'économiser les l'énergie nécessaire au transport.
- Le dessalage et la désémulsion diminuent de façon importante la corrosion des équipements de production.

II-1-2- processus de désémulsification :

Un nombre de règles générales aident à former une connaissance de base sur la manière suivante laquelle une émulsion se comporte dans un cadre commerciale au cours de la rupture d'émulsion.

Primo, les émulsions pétrolières sont composées principalement de liquide immiscible. La séparation devrait être la tendance naturelle de ces liquide en assurant la densité différente entre les liquides existant, secundo, le taux de stabilisation gravitationnelle est dépendant de la tension de la surface des gouttelettes qui forment la phase interne de l'émulsion. Les grandes gouttelettes ont moins de tension de surface que les petites gouttelettes en fonction de la masse. Donc, toute chose pouvant être faite pour augmenter le volume des gouttelettes ou la coalescence augmentera le taux de séparation. Tertio, une émulsion est stable dans le cadre d'un environnement donné. Varier l'environnement peut affecter la stabilité d'une et permettra la séparation des phases. En fin, une émulsion stable existe seulement dans la présence d'agent émulsifiant. La neutralisation, l'altération ou l'élimination des agents émulsifiants permettra aux liquides immiscible de se séparer[13].

II -2- les Désémulsifiants

II-2-1-Définition :

Un désémulsifiant est une substance utilisée pour faciliter la séparation de deux (ou plusieurs) phases liquides non miscibles se présentant sous la forme d'une émulsion. Un mécanisme d'action général de la désémulsification est basé sur l'interaction entre le désémulsifiant et la substance responsable de l'émulsion, et résulte en la déstabilisation de cette émulsion. L'interaction entre le désémulsifiant et l'émulsifiant peut consister par exemple en une réaction chimique entre les deux substances[11].

Le traitement des émulsions inverses au produit désémulsifiant permet de séparer les hydrocarbures de l'eau et des débris divers emprisonnés dans l'émulsion, allégeant ainsi considérablement les opérations de pompage et de transfert du polluant .Après décantation, le volume de pétrole à éliminer peut être notablement réduit et l'eau de décantation est rejetée dans le milieu[12].

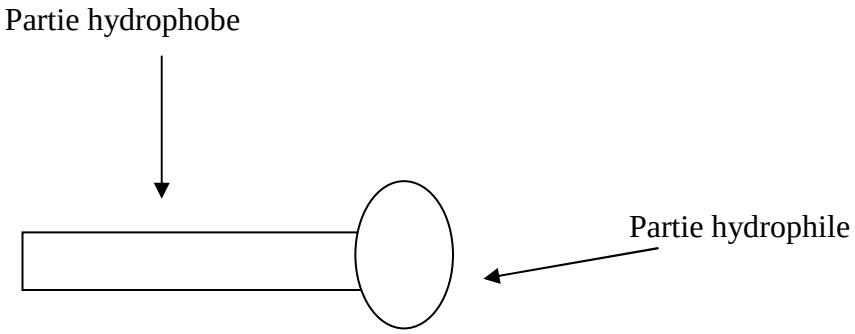
II-2-2- Caractéristiques des désémulsifiants :

Les désémulsifiants sont des molécules qui aident dans la séparation d'eau de l'huile généralement à de basses concentrations. Ils empêchent la formation de mélanges eau-huile. Les désémulsifiants ont typiquement une solubilité limitée dans les phases huileuses et migrent vers l'interface huile-eau quand l'eau est mélangée à l'huile.

Certains désémulsifiants sont des polymères , d'autre ont des structures similaires à des émulsifiants non-ioniques. Les désémulsifiants sont des surfactants importants pour rompre le systèmes d'émulsions[13].

II-2-2-1- Les propriétés physiques et chimiques des désémulsifiants :

Etant donné que les désémulsifiants sont des surfactants, comprendre leur rôle comme des agents actifs à la surface est très important. Il y a, à la base, deux groupes dans la molécule du désémulsifiants, un groupe hydrophobe (qui n'aime pas l'eau) et l'autre hydrophile (qui aime l'eau). La molécule du désémulsifiant peut être représentée comme dans la figure(II-1).



Figure(II-1) : structure de base du désémulsifiant.

Le groupe hydrophobe étant une longue chaine de groupe alkyle n'est pas repoussé par l'eau.

L'effet hydrophile fait référence aux éléments ayant une nature préférant l'eau (atome, molécule, gouttelettes et particules). Hydrophile signifie habituellement qu'un élément préfère la phase aqueuse plutôt que celle huileuse[13].

II-2-2-2- La classification des désémulsifiants :

Il y a quatre types de désémulsifiants utilisés pour rompre l'émulsion de pétrole brut. A savoir l'anionique, le cationique, le non- ionique et l'amphotère. Les formules de désémulsifiants les plus efficaces proviennent de l'association de tous les types de désémulsifiants. La classification donnée est basée sur la structure chimique du groupe hydrophile[13].

II-2-3- Quelques exemples de désémulsifiants :

1 - **DGP 7[14] :**

Désémulsifiant pour brut

Le **DGP 7** est un mélange à base de dérivés non ioniques et d'un solvant pétrolier.

- **CARACTERISTIQUES:**

  - Liquide marron foncé.
  - Densité : 0,92.
  - Point d'éclair : 63°C.
  - Point de figeage < -15°C.
  - Soluble dans les hydrocarbures, dispersible dans l'eau.

- **APPLICATIONS**

Le désémulsifiant **DGP 7** est utilisé pour briser les émulsions huile/eau dans la production pétrolière, le raffinage ou toute autre application où une émulsion stable se présente.

- **MODE D'EMPLOI :**

Comme tout désémulsifiant, le **DGP 7** doit être injecté le plus en amont possible de l'équipement de séparation eau/huile, et si possible en tête des puits qui comportent les émulsions les plus difficiles à résoudre.

Le dosage peut varier de 5 à 50 ppm et plus, selon le type d'émulsion. Il ne peut être établi avec précision qu'à la suite d'un test industriel.

- **SECURITE :**

Le **DGP 7** contient un solvant pétrolier de deuxième catégorie. Non soumis à étiquette.

En cas de projection dans les yeux, rincer abondamment à l'eau.

2 -TRIREP SCD N1[14] :

Inhibiteur de dépôts minéraux, de corrosion, de naphténates et désémulsifiant.

Le **TRIREP SCD N1** est un mélange trifonctionnel, constitué d'inhibiteurs de corrosion et de dépôts minéraux et d'un désémulsifiant de brut spécialement conçu pour l'injection en puits offshore profond.

- **CARACTERISTIQUES**

  - Etat physique : Liquide.
  - Couleur : Orange.
  - Odeur : Alcool.
  - Densité à 20°C : 0,99 g/ml.
  - pH à 1% dans l'eau à 20°C : 5,0 – 6,5.
  - Point d'éclair : > 61°C en coupelle fermée.
  - Solubilités à 20°C : Emulsionnable à l'eau.

- **APPLICATIONS :**

Le **TRIREP SCD N1** est un mélange d'inhibiteurs de dépôts minéraux (carbonate de calcium, sulfates de baryum et de strontium, etc) et de composés aminés aux propriétés filmantes, spécialement conçu pour protéger les réseaux de collectes, les puits et les unités de production contre la corrosion et l'entartrage. Un désémulsifiant spécifique a été rajouté pour séparer l'eau du pétrole.

Le **TRIREP SCD N1** a été spécialement formulé pour être utilisé à basse température dans les conditions de production en eau profonde.

- **MODE D'EMPLOI :**

Le **TRIREP SCD N1** s'utilise à des concentrations de l'ordre de 50 à 200 ppm.

Pour obtenir une bonne inhibition, le **TRIREP SCD N1** doit être injecté strictement en continu, pur ou dilué, à l'aide d'une pompe doseuse.

En phase de démarrage, afin de filmer uniformément les surfaces à traiter, il est conseillé d'injecter un batch de **TRIREP SCD N1** correspondant à une quantité de 125 g/m^2 de surface de collectes. La dose calculée doit être injectée en 2 à 3 heures.

- **SECURITE**

Il est conseillé de porter un vêtement approprié, des gants et des lunettes lors de l'utilisation de ce produit. En cas de projection dans les yeux, rincer abondamment à l'eau.

III-1- la chromatographie :

III-1-1- principe :

La chromatographie est une méthode physique de séparation, non destructrice , en son principe basée sur les différentes affinités d'un (des) composée(s) à l'égard de deux phases (stationnaire et mobile).

L'échantillon est entraîné par la phase mobile au travers de la phase stationnaire qui a tendance à retenir plus ou moins les composés de l'échantillon à l'aide d'interactions comme les forces de Van-der-waals ou les liaisons hydrogène . une fois la phase stationnaire traversée, les composés sont élués .les différents composants de l'échantillon on généralement une affinité différente pour l'une et l'autre des deux phases. Il en résulte une différence de vitesse de progression des produits et donc d'élution. Ceci permet de les séparer les uns des autres voire de les identifier .cette vitesse de séparation est fortement dépendante de la nature des phases mobile et stationnaire [15][16].

III-1-2- divers types de La chromatographie :

Il existe divers types de chromatographie. On peut les classer selon la nature de la phase mobile[15] :

- La chromatographie en phase gazeux(CPG).
- La chromatographie en phase liquide (CPL).
    - Chromatographie sur couche mince(CCM)
    - Chromatographie de partage centrifuge(CPC)
    - Chromatographie liquide haute pression(CLHP)
- La chromatographie en phase supercritique(CPS).

Ou selon le support de la phase stationnaire [15] :

- La chromatographie sur colonne(CLHP, la CPG et les colonne de silice).
- La chromatographie sur surface (CCM et chromatographie sur papier).

III-2- la spectroscopie :

La spectroscopie d'adsorption est basée sur les interactions entre la matière et le rayonnement électromagnétique définit par la fréquence υ. le rayonnement électromagnétique est constitué par un faisceau de photons porteur d'un quanta d'énergie en fonction de sa fréquence, figure(III-1).

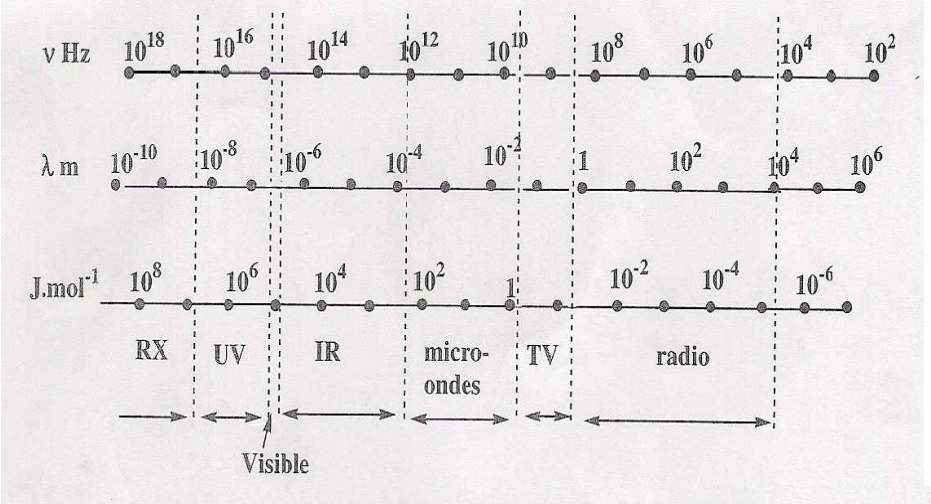


Figure (III-1) :Les grandes régions du spectre électromagnétique

Plus la fréquence est grande, plus l'énergie est grande.

υ: fréquence en HZ ou MHz,

λ : longueur d'onde en nm(UV),

c : vitesse de la lumière dans le vide ($c = 2{,}998.10^{8}$ $m.s^{-1}$),

$\bar{\upsilon}$: nombre d'onde en cm^{-1} (IR).

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} \qquad \upsilon = \frac{c}{\lambda} = \bar{\upsilon}c \ldots\ldots\ldots (1) \qquad \textbf{(15)}$$

Selon son énergie , un photon peut réagir soit avec un électron d'une liaison chimique, soit avec un électron localisé sur un atome.

L'énergie portée par un photon est définit (avec la constante de Plank : $h = 6{,}626.10^{-34}$ $J.Hz^{-1}$) par :

$$E = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda} = h\bar{\upsilon}.c \ldots\ldots\ldots (2) \qquad \textbf{(15)}$$

L'énergie portée par une mole de photon est définit (avec le nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}023.10^{23}$) par :

$$E = N_A.E \ldots\ldots . (3) \qquad \textbf{(15)}$$

Sous l'effet d'un rayonnement, les molécules peuvent absorber un quanta d'énergie effet d'un. Les molécules passent d'un état fondamental à un état excité qui a une énergie supérieure : $\Delta E = h\upsilon$.

L'état excité a une durée de vie courte et l'énergie est restituée soit sous forme de chaleur , soit sous forme de rayonnement[15].

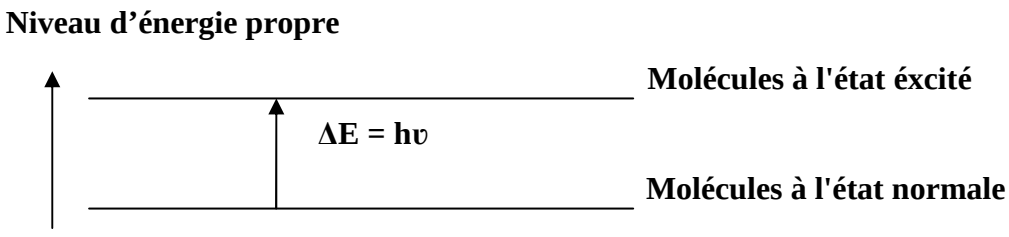


Figure (III-2) *:* effet d'un rayonnement sur les molécules

a chaque rayonnement, correspond un type d'excitation et à chaque type d'excitation, correspond une méthode spectrométrique.

En spectroscopie UV et IR, les résultat quantitatifs sont exprimés par la loi de Beer-Lambert :

I : intensité de la radiation après absorption,

I_0 : intensité de la radiation incidente,

K : coefficient molaire d'adsorption,

L : longueur du trajet optique(cm),

C : concentration de la solution (mole/L),

ε : coefficient d'absorbance ou coefficient d'extinction molaire.

La rayonnement monochromatique absorbé par une substance est défini par :

$$\mathbf{I = I_0 .e^{-K.l.c}} \quad \textbf{.....(4)} \qquad \textbf{(15)}$$

L'intensité de l'absorption est exprimée par deux grandeurs :

A : absorbance ou densité optique (D_0),

T : transmission UV du solvant(%).

$$\mathbf{T = \frac{I}{I_0}} \quad \textbf{.....(5)} \qquad \boldsymbol{A = \log\frac{1}{T} = log\frac{I_0}{I}} \quad \textbf{.....(6)} \qquad \textbf{(15)}$$

$$\mathbf{A = \varepsilon .l.c}\textbf{.....(7)}$$

IV-1- le produit chimec R 899 :

1- Définition :

Le chimec R 899 est une Désémulsifiant pour brut.

2- Caractéristique :

-Liquide marron claire.

- soluble dans les solvant organique.

- dispersible dans l'eau.

3- Application :

Le désémulsifiant le chimec R 899 est utilisé pour briser les émulsion huile-eau dans la production pétrolière, le raffinage ou toute autre application où une émulsion stable se présente.

Figure (IV-1) : le chimec R 899

IV-2- mesure de viscosité :

- **La viscosité :**

Elle est définit comme étant la résistance d'un fluide aux glissements internes de ses molécules les unes sur les autre (l'unité est : milli Pascale. seconde).

- **Mode opératoire :**

Pour la mesure de la viscosité nous avons employé le viscosimètre .

Dans un bécher on met 300 ml du produit (chimec R 899), et on commence les mesures par la tige 1 jusqu'à la tige 4, pour chaque tige on appliques différente vitesse (6, 12, 30, 60 tour/s).

- **Résultats et discutions :**

La viscosité est de 250 Pa.S , elle correspond a la contrainte maximale .

Figure (IV-2) : la viscosimètre

Figure (IV-3) : les tiges de viscosimètre

IV-3- Mesure de point d'ébullition :

Le point d'ébullition a été mesuré à l'aide d'un thermomètre à mercure gradué de 0 à 250^0c . Le thermomètre indique une température de 194 ^{0}c qui correspond à la température d'ébullition du chimec R 899.

IV-4- Mesure de PH :

Le potentiel d'hydrogène est mesuré par un PH mètre digital,

le PH de chimec R 899 est 7,5 à température de 24 ^{0}c.

IV-5 - Mesure de l'indice de refraction :

L'indice de refraction a été mesuré par un refractomètre .

Le refractomètre indique une refraction de 0,5490 à température de 24 ^{0}c .

IV-6- Mesure de la densité :

IV-5-1- le densimètre :

- le densimètre portable DMA 35N mesure la masse volumique des liquides en g/cm^3 ou en Kg/m^3 .
- les échantillons sont introduit dans la cellule de mesure à l'aide de la pompe intégrée de type pipette.

IV-5-2- description fonctionnelle de la densimètre :

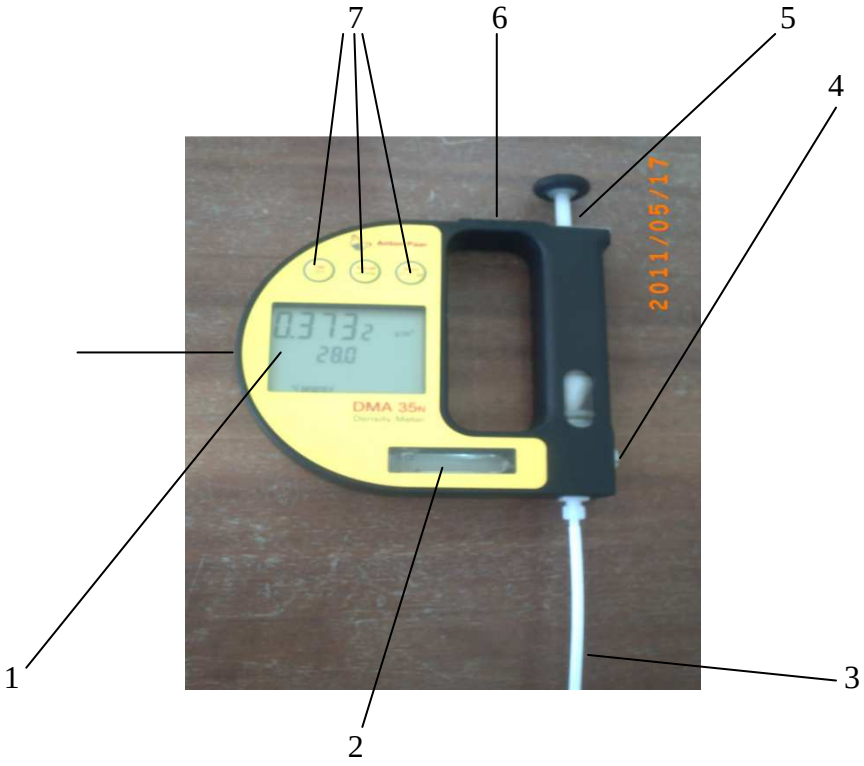


Figure (IV-4) : la densimètre

1 : Afficheur

2 : cellule de mesure

3 : tube de remplissage

4 : bouchon à vis

5 : pompe intégrée

6 : verrou ,de la pompe

7 : touche de commande

8 : raccord pour interface infrarouge

IV-5-3-fonctionnement du DMA 35N :

1- Raccordement du tube de remplissage :

- on visse le tube de remplissage en le tournant à la main dans la sens horaire jusqu'à ce que vous sentiez une certaine résistance.

2- Mise en marche de l'appareil :

- on Appuyé sur la touche on/off pendant au moins 2 seconde.
- l'appareil effectue un rapide autoteste ; tous les segments nécessaire de l'afficheur s'allument.
- Ensuite, l'afficheur en C^0 (F^0) clignote, signalant que l'appareil est en mode de mesure.

3- Arrête de l'appareil :

- on Appuyé sur la touche « on/of » jusqu'à l'affichage de «off », puis relâche la touche.

IV-5-4- remplissage a l'aide de la pompe intégrée :

- on Appuyé sur le levier de la pompe.
- on Immerge le tube de remplissage dans l'échantillon.
- Relâche lentement le levier de la pompe.

IV-5-5- la résultat :

Le densimètre indique une densité de 0,9442 g/cm^3 à température de 27 c^0.

V-1- définition :

La chromatographie sur couche mince repose principalement sur des phénomènes d'adsorption ;la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvant, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant. les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont[15][17] :

- La cuve chromatographique.
- La phase stationnaire (gel de silice).
- L'échantillon (le chimec R 899).
- L'éluant (la phase mobile).

V-2- les applications de la CCM :

Avec la chromatographie gaz-liquide, la chromatographie sur couche mince ne nécessite que quelques microgrammes d'échantillon. Lorsque les conditions opératoires sont connues. Elle permet un contrôle aisé et rapide de la pureté d'un composée organique. Si l'analyse, réalisée avec divers solvant et différents adsorbants, révèle la présence d'une seule substance, on peut alors considérer que cet échantillon est probablement pur. De plus, étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composant d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction, ou contrôler une séparation effectuée par chromatographie sur colonne[16].

La chromatographie sur coche mince est également la technique habituelle employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne. Enfin cette méthode peut servir à des analyse quantitatives, mais le développement de la chromatographie en phase gazeuse et de la chromatographie liquide à haute pression, technique quantitative beaucoup plus précises, a rendu son emploi moins fréquent dans ce domaine[16][17].

V-3- la révélation :

La révélation s'effectue tout d'abord par des techniques non destructives[15] :

- A l'aide d'une lampe UV, on traçant les contours des taches au crayon. Cela ne révèle que les produits adsorbant la lumière UV à la longueur d'onde utilisée, 254 nm le plus souvent.
- Avec l'iode :on place la plaque séchée dans une enceinte renfermant des vapeurs d'iode. Dans un bécher contenant des cristaux d'iode ou contenant un mélange de silice et d'iode.

  Les produits forment des taches brunes, L'iode peut être éliminé de la plaque en la chauffant légèrement au pistolet thermique .

V-4- Mode opératoire :

1- Avant d'effectuer le dépôt de produit sur la plaque, il est conseillé de tracer une ligne droite, parallèle au bord supérieur.
2- Le dépôt de produit doit d'être effectuée de façon homogène à l'aide d'un capillaire sans creuser le support solide.

3- Le dépôt se fait plus haut que la hauteur du liquide de la cuve.

4- La plaque est déposé dans un récipient en verre fermé contenant l'éluant et un morceau de papier filtre pour avoir une atmosphère saturée du solvant souhaité.

5- Après migration, il doit rester 1 cm en haut ,de la plaque. Il convient alors de marquer la limite de solvant de migration (front de solvant), de sécher la plaque et de la révéler.

V-5- résultats et discussions :

Les différentes phases mobiles utilisées :

- Butanol
- Hexane
- Chloroforme
- Méthanol
- Ethanol
- Acétate d'éthyle
- Ether de pétrole
- Eau
- Acide acétique
- méthanol/Eau / Acétate d'éthyle (9/0,5/0,5)
- Hexane/ Chloroforme/ Acétate d'éthyle (4/1/1)
- Butanol /Eau/ Acide acétique (6/2.5/1.5)
- Acétate d'éthyle/ Méthanol (9.5/0.5)
- Butanol /Eau/ Acide acétique (4/1/5)
- Chloroforme/ Méthanol(9/1)
- Chloroforme/ Méthanol(8/2)

- Chloroforme/ Méthanol (6/4)
- Chloroforme/ Méthanol(5/5)
- Chloroforme/ Méthanol(4/6)
- Chloroforme/ Méthanol(2/8)
- Chloroforme/ Méthanol(1/9)

Toutes ces phases mobiles n'ont pas donné de résultats.

Remarque : dans la phase mobile méthanol/Eau / Acétate d'éthyle (9/0,5/0,5), le produit s'est déplacé au milieu de la plaque.

D'après ces résultats on constate que le produit (chimec R 899) est très polaire.

La phase mobile doit être polaire et la phase stationnaire apolaire, afin de pouvoir le séparé, comme par exemple le polyamide.

VI-1- Généralités :

La spectroscopie infra-rouge est une méthode très utilisée pour une analyse qualitative, la caractérisation et l'identification d'un composé après une purification ou pour suivre l'évolution d'une réaction en cours de synthèse. Elle permet l'identification d'un groupement fonctionnel ou de structure avec d'autre méthodes spectrales s i elle ne suffit pas [15].

Le rayonnement infrarouge (IR) occupe la portion du spectre électromagnétique comprise entre celles du visible et celle des micro-ondes. La région comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} est particulièrement utile au chimiste organicien. Les régions du proche IR (14290 – 4000 cm^{-1}) et de l'IR lointain (700 – 200 cm^{-1}) apportent parfois des informations intéressantes [15].

Il existe différentes types de mouvement des atomes qui jouent sur les liaisons [15] :

- Elongation : ils modifient la distance intermoléculaire. Ce sont des vibrations de valence (type symétrique ou a symétrique). Observées pour un grand nombre d'onde.
- Déformation : dans le plans, hors du plans, observée pour un faible nombre d'onde, elle modifient les angles normaux des liaisons.

VI-2- Appareillages :

Il existe deux types d'appareillages [15][18] :

- IR à dispersion.
- IR à transformée de fourrier.

Ce sont des appareils à doubles faisceau qui permettent d'augmenter ou de diminuer les bandes parasites dues à l'humidité, au dioxyde de carbone de l'air et aux solvant.

Pour un spectre pris en solution, il y a un compartiment à l'échantillon dans l'appareil à dispersion qui permet de fixer différents types de cellules choisies en fonction de l'état physique de l'échantillon (en solution, en pastille). Les cellules ne doivent pas adsorber en IR. Elles sont faites de bromure de potassium ou de chlorure de sodium (KBr, NaCl). les cellules doivent être tenues à l'abri de l'humidité au dessiccateur et en présence d'un desséchant.les faces doivent être parfaitement polies et parallèles [15].

Le principe de ces appareils consiste à comparer un faisceau I_0 de longueur d'onde λ et un autre faisceau émergent I. il est plus commode d'utiliser une grandeur qui est fréquente μ (cm^{-1})=1/ λ. Donc la région qu'on va étudier est situer entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} [9].

Un spectrophotomètre comprend neuf parties : une source de radiation, compartiment à échantillon, un système de focalisation, un système dispersif, détecteur, monochromateur, système optique, les cuves, photomètre avec son aire d'échantillonnage, l'électronique [9].

VI-3- Mode opératoire :

Les méthodes différent selon l'état physique des produits étudiés (gaz, liquide, solide). Pour notre étude, le désémulsifiant est liquide (le Chimec R 899).

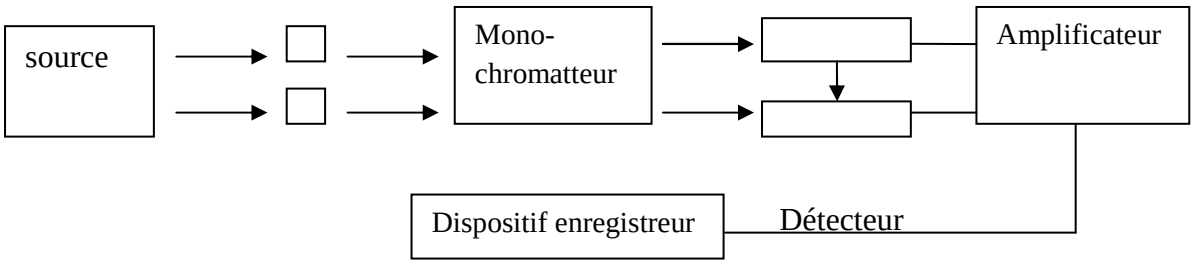
Le faisceau de lumière infrarouge provenant d'un filament de NERNST chauffé électriquement traverse un échantillon de substance à étudier (désémulsifiant) après avoir piégé une goutte de cette dernière entre deux fenêtre du NaCl de la cuve. La lumière transmise de la cellule qui contient l'échantillon, est dispersé par le prisme ou le réseau ; élément essentiel du monochromateur (figure VI -1) [9].

Un détecteur transforme le rayonnement en un signal électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement.

le signal est amplifié électriquement et enfin un dispositif permet d'enregistre le spectre d'absorption.

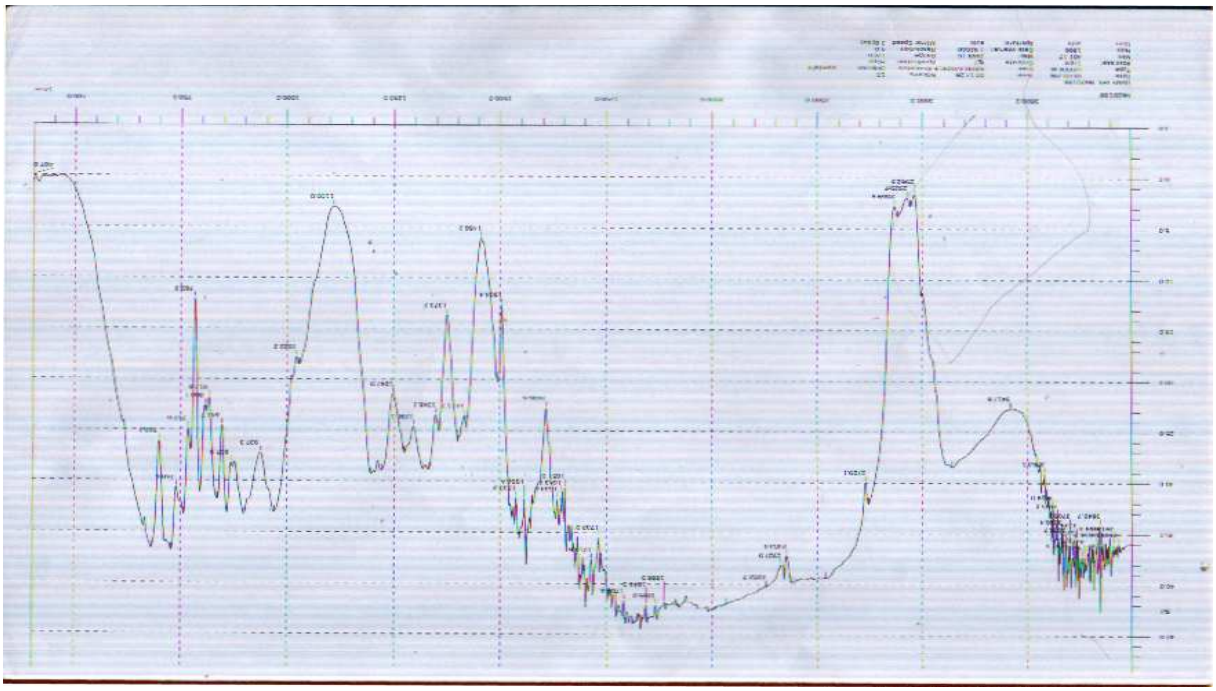
Pour interpréter les résultats on a recours à un tableau de corrélation (tableau VI-1) où sont indiqués les domaines dans lesquels peuvent être localisées les bandes d'absorption d'un groupement d'atomes donné[19].

figure (VI -1) : le principe d'une spectrophotométrie infrarouge [9] :



VI-4 - Allure de spectre infrarouge :

Le spectre obtenu par l'analyse de spectroscopie moléculaire infrarouge de désémulsifiantest indiqué dans le diagramme suivant :



VI -5 - Présentation de résultats :

Le nous reprenons dans le tableau(VI-2), les bandes les plus importantes de désémulsifiant étudié : le Chimec R899.

Tableau(VI-2) : bandes caractéristiques du Chimec R899

Bandes d'adsorption cm^{-1}	Groupements fonctionnels
3417,6	Une bande indiquant probablement la présence de la fonction NH primaire.
2962,5-2929-2869,9	Bandes dues aux vibrations CH_3,CH_2 et CH des structures saturées aliphatiques
1606,6	Une bande indiquant probablement la présence de la fonction NH primaire.
1456,2	une bande caractérise le groupe fonctionnel CH_2
1373,2	Une bande moyenne indiquant des vibrations CH_3
1109	Une bande indiquant de fonction C─N
783	Une bande indiquant probablement la présence de la fonction NH primaire

Un analyse de IR a été déjà faite avant la purification et la séparation de chimec R 899 pour déterminer les groupements fonctionnels, pour avoir une idée sur la composition de ce produit.

A partir de spectre , on remarque que le produit contient les fonctions suivants : CH_3 à 1373.2 cm^{-1} , CH_2 à 1456.2 cm^{-1} , NH à 783 et à 3417.6 cm^{-1} et C─N à 1109 cm^{-1} .

Conclusion générale

Le travail entamé nous a permis de déterminer les propriétés physique d'un désémulsifiant, plusieurs méthodes d'identification chimiques pour déterminer le nombre des composants de le désémulsifiant ont été sans vain.

La séparation par la chromatographie sur couche mince de gel de silice s'avère très difficile ,nous pensons que l'utilisation des plaques de polyamide ou sur sephadex donneraient de bons résultats.

Le spectre de l'infrarouge du composé brut laisse penser que le composé renferme plusieurs fonctions .

Ce travail mérite d'être suivi ultérieurement à fin de déterminer le nombre exacte des composés que renferme le composé.

Bibliographie :

[2]-Miguel Rondon , Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole, THESE de DOCTORAT, ACADEMIE de BORDEAUX,**2006**.

[3]-**Albert L**., pétrole gaz et les autres énergie.

[5]-**Alouche J**., développement de nouvelle méthodes pour l'élaboration démulsions multiples eau/huile/eau, THESE de DOCTORAT, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,**2003**.

[6]-Emilio Alberto, émulsion inverses très concentrés, THESE de DOCTORAT,**2010**.

[7]-**Khoja M**$^{\mathbf{ed}}$, les fluides de forage, THESE de DOCTORAT, université de Ouargla ,**2008**.

[8]- **Khamssa Moussa**, la séparation et ses problèmes rencontre a Hassi R'mel, université de Ouargla, **2005**.

[9]-**Labed Hassiba**, étude physico-chimique des tensioactifs utilisés dans les boues de forage et évaluation de leurs propriétés mouillantes.

[10]- physico-chimie de surfaces « C.E.chitour » (école nationale polytechniques),Alger. *volume I*. Interface gaz-liquide , liquide-liquide. **1992**.

[13]- *study on demulsifier formulation for treating malysian crude oil emulsion,* Associate professor **Dr HANAPI Binmat. , Dr ARIFFIN Samuri.**

[15]- **Erika Bourguet** et **Christophe Aucré**, les techniques de laboratoire, purification et analyse des composés organique.

[16]- **G. Burgot, J. Burgot**, méthodes instrumentals d'analyse chimique et applications, chromatographique électrophorèse et méthodes spectrales, *2*^{eme} *édition*, **2006**

[17]- **G.Vernine**, la chromatographie en couche mince, techniques et applications en chimie organique.

[18]- **S.W.K**, identification spectrométriques de composée organique, *2*^{eme} *édition*.

[19]- **G.schuled**, méthodes d'analyse, **1993.**

[20]-**Barchemitz**, spectroscopie infrarouge, **1962.**

Sites Internet :

[1]- WWW.Anticor.chimie.com

[4]- WWW.Kipuchi.mpl.com

[11]- WWW.echa.eu

[12]- WWW.cedre.fr

[14]- WWW.Rep.fr